

## محاسبه ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز و تانسور $g$ رادیکال‌های آلانین در دماهای مختلف بلور بر پایه نظریه تابعی چگالی

مهدی جانبازی<sup>۱</sup>، یاور تقی پورآذر<sup>۲</sup> و فرهود ضیایی<sup>۱</sup>

۱. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

۲. پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۲۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۳/۱۹)

### چکیده

در این مقاله، نظریه تابعی چگالی برای محاسبه ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز و تانسور  $g$  رادیکال‌های آلانین در دماهای مختلف بلور به کار گرفته شده است. برای تأثیر محیط بلور از روش خوشه استفاده شده است. در این روش انتخاب دقیق اندازه خوشه برای ساختار هندسی آلانین و پارامترهای EPR رادیکال‌های آن خیلی مهم می‌باشد. زمانی که ۶ مولکول آلانین با مولکول آلانین مرکزی یا رادیکال‌های آلانین پیوند هیدروژنی دارند ساختار هندسی آلانین و پارامترهای EPR رادیکال‌های آلانین موافقت خوبی با داده‌های تجربی حاصل می‌شود. علاوه بر آن، خوشه‌های بزرگ‌تر می‌توانند منجر به توصیف نادرستی از ساختار هندسی آلانین و پارامترهای EPR در فاز چگالیده شوند.

واژه‌های کلیدی: آلانین، نظریه تابعی چگالی، تانسور  $g$ ، ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز، مدل خوشه، پیوند هیدروژنی

### ۱. مقدمه

قرار گرفتن شبکه بلوری اسید آمینه آلانین در معرض پرتو گاما و الکترون‌های پرتو انرژی (۲ MGy) منجر به شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد می‌شود. تشکیل این رادیکال‌های آزاد در تعداد بسیار زیادی از بررسی‌های نظری و تجربی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱-۳]. اسید آمینه آلانین به دلیل داشتن پاسخ سیگنال خطی در بازه بسیار وسیع، اثر محو‌شدگی خوب و وابستگی کوچک به اثر دما، رطوبت و نور به عنوان یک دزیمتر استاندارد انتقال<sup>۱</sup> مورد توجه قرار گرفته و در صنعت هسته‌ای با بهره‌گیری از روش

تشدید پارامغناطیسی الکترون EPR<sup>۲</sup> برای اهداف دزیمتری استفاده می‌شود [۲-۶].

طیف‌سنجی EPR یک تکنیک تجربی برای آشکارسازی مواد دارنده الکترون جفت نشده به کار می‌رود. آزمایش تشدید پارامغناطیس الکترون را می‌توان به صورت جذب تشدید انرژی موج میکرو در گونه‌های پارامغناطیسی به وسیله گذار اسپین الکترون جفت نشده از یک تراز انرژی به تراز انرژی بعدی در حضور میدان مغناطیس قوی تعریف کرد. اگر موج الکترومغناطیسی که معمولاً در گستره موج میکرو قرار دارد، به این الکترون تابیده شود، به گونه‌ای

۱. Transfer standard dosimeter

۲. Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

خاصیت مغناطیسی رادیکال‌های آلانین در دماهای مختلف شبکه بلوری مورد استفاده قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که مدل خوشه به دلیل استفاده از تابعی هیبریدی و در نظر گرفتن تأثیر پیوند هیدروژنی کوتاه‌برد، برای شبیه‌سازی محیط بلوری بسیار مناسب است. بنابراین در این پژوهش شبیه‌سازی مولکول‌های آلانین توسط مدل خوشه انجام شده و با مقایسه نتایج پارامترهای EPR به دست آمده از محاسبات با داده‌های تجربی [۲۴-۲۷]، ساختار رادیکال‌های آلانین موجود در دماهای مختلف شناسایی خواهد شد.

## ۲. روش انجام محاسبات

به منظور بررسی اثر پیوند هیدروژنی مولکول‌های آلانین در بلور، مدل خوشه کوچک و متفاوتی بر اساس ساختار متناوب ساخته شد. همه خوشه‌ها با استفاده از برنامه Nwchem با استفاده از توابع پایه  $6-31++G(d,p)$  و تابعی تبدالی PBE0 بهینه‌سازی شدند.

مؤلفه‌های تانسور  $g_{aa}$  ( $\Delta g_{ij} = g - g_e$ ) که  $g_e = 2.002319$  ppm بر حسب ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز بر حسب گوس با استفاده از برنامه Nwchem در تک نقطه با استفاده از توابع پایه  $6-31++G(d,p)$  و تابعی تبدالی PBE0 محاسبه شد.

## ۳. نتایج و بحث

از آنجا که شمارش اندازه خوشه و تعداد پیوند هیدروژنی اثر مهمی روی ساختار و خاصیت مغناطیسی رادیکال‌ها دارد بنابراین اندازه خوشه باید با دقت زیادی تعیین شود. ساختار خوشه‌ای با اندازه‌های مختلف را می‌توان بر پایه ساختار متناوب ایجاد کرد. ساختار خوشه‌های مختلف برای مولکول آلانین در شکل ۱ نشان داده شده است.

در جدول ۱، مهم‌ترین پارامترهای هندسی برای مولکول آلانین مرکزی با نتایج تجربی بلور ارائه شده در مرجع [۲۸] مقایسه شده است

انرژی فوتون ورودی (بسامد) با تفاوت انرژی دو حالت الکترون برابر باشد، تک الکترون موجود فوتون را جذب کرده و از حالت کمتر به حالت انرژی بیشتر می‌رود، یعنی در این حالت انرژی موج میکروی فرودی جذب می‌شود، لذا شرط تشدید عبارت است از:

$$\hbar\omega = \frac{eg\hbar B}{m_e C}, \quad (1)$$

که  $\hbar$  ثابت پلانک،  $\omega = 2\pi\nu$  ( $\nu$  بسامد تابش)،  $m_e$  جرم الکترون،  $C$  سرعت نور،  $B$  میدان مغناطیسی خارجی و  $g$  تانسور  $g$  می‌باشند. با بررسی اختلال مرتبه دوم، تانسور  $g$  به صورت زیر است.

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + \Delta g_{ij}, \quad (2)$$

که  $g_e = 2.002319$  و  $\Delta g_{ij}$  می‌باشند.

برهم‌کنش ما بین الکترون و هسته به برهم‌کنش ساختار ریز موسوم است. انرژی برهم‌کنش مغناطیس بین الکترون‌ها و هسته با ساختار ریز A به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{H} = A \hat{S}_z \hat{I}_z, \quad (3)$$

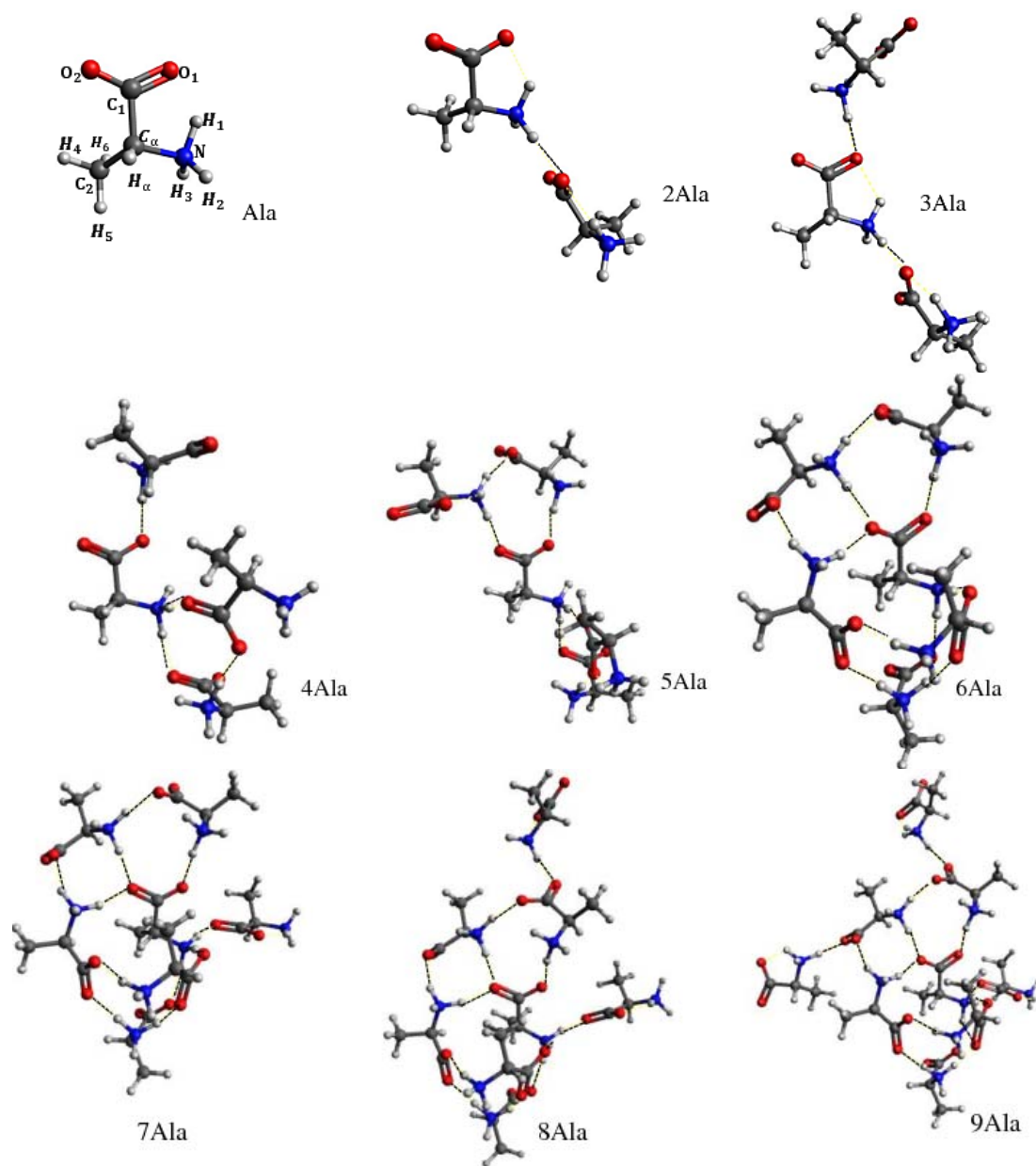
که  $\hat{S}_z$  و  $\hat{I}_z$  به ترتیب مؤلفه‌های عملگر اسپین الکترون و هسته در جهت Z می‌باشند.

طیف‌سنجی EPR بر پایه تحلیل تانسور  $g$  و ثابت جفت‌شدگی ساختار فوق ریز اتم‌های A تحلیل می‌شود. طیف EPR حاصل از رادیکال‌های آلانین در شبکه بلور به علت وجود رادیکال‌های مختلف در دماهای مختلف بسیار پیچیده می‌باشد. طیف EPR آلانین پرتو دیده در دمای اتاق، نتیجه شکل‌گیری سه رادیکال ( $R_1$ ،  $R_2$  و  $R_3$ ) می‌باشد [۷ و ۸].

بررسی‌های نظری مختلفی بر پایه محاسبات ابتدا به ساکن<sup>۱</sup> برای بررسی ساختار رادیکال‌ها آلانین در فاز گازی و بلور انجام شده است [۹-۱۳]. یک تئوری مناسب برای بررسی ساختار رادیکال‌ها و محاسبه پارامترهای EPR، استفاده از محاسبات شیمی کوانتومی می‌باشد. این روش جهت محاسبه پارامترهای EPR رادیکال‌های مختلف در فازهای گازی، بلور و محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴-۲۳].

در این مطالعه، محاسبات شیمی کوانتومی جهت محاسبه

۱. Ab initio



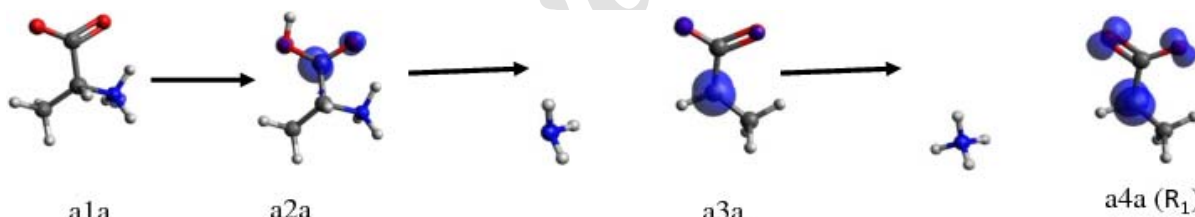
شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) خوشه‌های شامل ۱ تا ۹ مولکول آلانین بهینه شده با استفاده از توابع پایه  $G(d,p)+31-6$  و تابعی تبدلی PBE0 و برچسب اتم‌ها برای آلانین.

مولکول آلانین مرکزی می‌شود. بنابراین پارامترهای هندسی مربوط به خوشه‌های حاوی ۸ و ۹ مولکول آلانین تفاوت زیادی با مقادیر تجربی دارند. این خوشه‌ها همچنین باعث تغییر نامناسب توزیع چگالی اسپین در اتم‌های رادیکال مرکزی شده بنابراین برای محاسبه خاصیت مغناطیسی رادیکال‌ها مناسب نیستند.

بر اساس نتایج پارامترهای هندسی، یک خوشه معتبر شامل ۷ مولکول آلانین است که ۶ مولکول آلانین با مولکول آلانین مرکزی برهم‌کنش می‌کنند. نتایج نشان می‌دهد که اضافه شدن مولکول‌های آلانین به خوشه شامل ۷ مولکول آلانین (خوشه‌های شامل ۸ و ۹ مولکول آلانین) باعث کاهش برهم‌کنش مولکول‌های آلانین با

جدول ۱. ساختار بهینه آلانین مرکزی برای خوشه‌های بهینه شده در شکل ۱ و نتایج تجربی در بلور [۲۸]. طول پیوندها بر حسب Å.

	Ala	۲Ala	۳Ala	۴Ala	۵Ala	۶Ala	۷Ala	۸Ala	۹Ala	EXP
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	۱٫۲۳۹	۱٫۲۴۵	۱٫۲۳۹	۱٫۲۴۰	۱٫۲۴۸	۱٫۲۶۲	۱٫۲۶۷	۱٫۲۶۷	۱٫۲۶۹	۱٫۲۵۷
C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	۱٫۲۶۷	۱٫۲۶۲	۱٫۲۷۴	۱٫۲۷۳	۱٫۲۶۴	۱٫۲۵۳	۱٫۲۵۰	۱٫۲۵۲	۱٫۲۵۱	۱٫۲۴۰
N-H <sub>1</sub>	۱٫۰۲	۱٫۰۴	۱٫۰۳	۱٫۰۴	۱٫۰۴	۱٫۰۶	۱٫۰۵	۱٫۰۵	۱٫۰۵	۱٫۰۵
N-H <sub>2</sub>	۱٫۰۲	۱٫۰۵	۱٫۰۶	۱٫۰۵	۱٫۰۵	۱٫۰۵	۱٫۰۴	۱٫۰۴	۱٫۰۴	۱٫۰۳
N-H <sub>3</sub>	۱٫۰۷	۱٫۰۲	۱٫۰۲	۱٫۰۲	۱٫۰۲	۱٫۰۲	۱٫۰۴	۱٫۰۴	۱٫۰۴	۱٫۰۳
O <sub>1</sub> ...H(2)	-	-	-	-	۱٫۷۱	۱٫۷۷	۱٫۷۳	۱٫۷۲	۱٫۷۰	۱٫۷۸
O <sub>2</sub> ...H(1)	-	-	۱٫۶۲	۱٫۵۸	۱٫۶۰	۱٫۶۲	۱٫۵۹	۱٫۵۷	۱٫۵۸	۱٫۸۶
H <sub>1</sub> ...O	-	۱٫۷۱	۱٫۶۴	۱٫۷۲	۱٫۷۱	۱٫۶۷	۱٫۷۹	۱٫۷۸	۱٫۷۷	۱٫۸۶
H <sub>2</sub> ...O	-	-	-	۱٫۶۸	۱٫۶۷	۱٫۶۶	۱٫۷۵	۱٫۷۴	۱٫۷۵	۱٫۸۳
H <sub>3</sub> ...O	-	-	-	-	-	-	۱٫۷۲	۱٫۷۱	۱٫۷۰	۱٫۷۸
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	۱۲۹٫۰	۱۲۸٫۷	۱۲۷٫۲	۱۲۷٫۴	۱۲۸٫۰	۱۲۶٫۹	۱۲۵٫۳	۱۲۶٫۵	۱۲۶٫۲	۱۲۵٫۶
H <sub>1</sub> NC <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	۱۱۸٫۳	۱۱۹٫۲	۱۲۹٫۱	۱۹۷٫۰	۲۰۲٫۲	۱۸۳٫۳	۱۷۳٫۴	۱۷۴٫۳	۱۷۵٫۴	۱۷۳٫۴
H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	۲۴۳٫۱	۲۳۹٫۲	۲۴۹٫۳	۲۸۳٫۱	۲۷۷٫۷	۲۹۳٫۶	۲۹۵٫۸	۲۹۴٫۵	۲۹۳٫۵	۲۹۵٫۶
H <sub>3</sub> NC <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	۰٫۳	۰٫۶	۷٫۲	۳۹٫۵	۳۵٫۰	۵۳٫۳	۵۶٫۷	۵۸٫۳	۵۷٫۵	۵۵٫۲

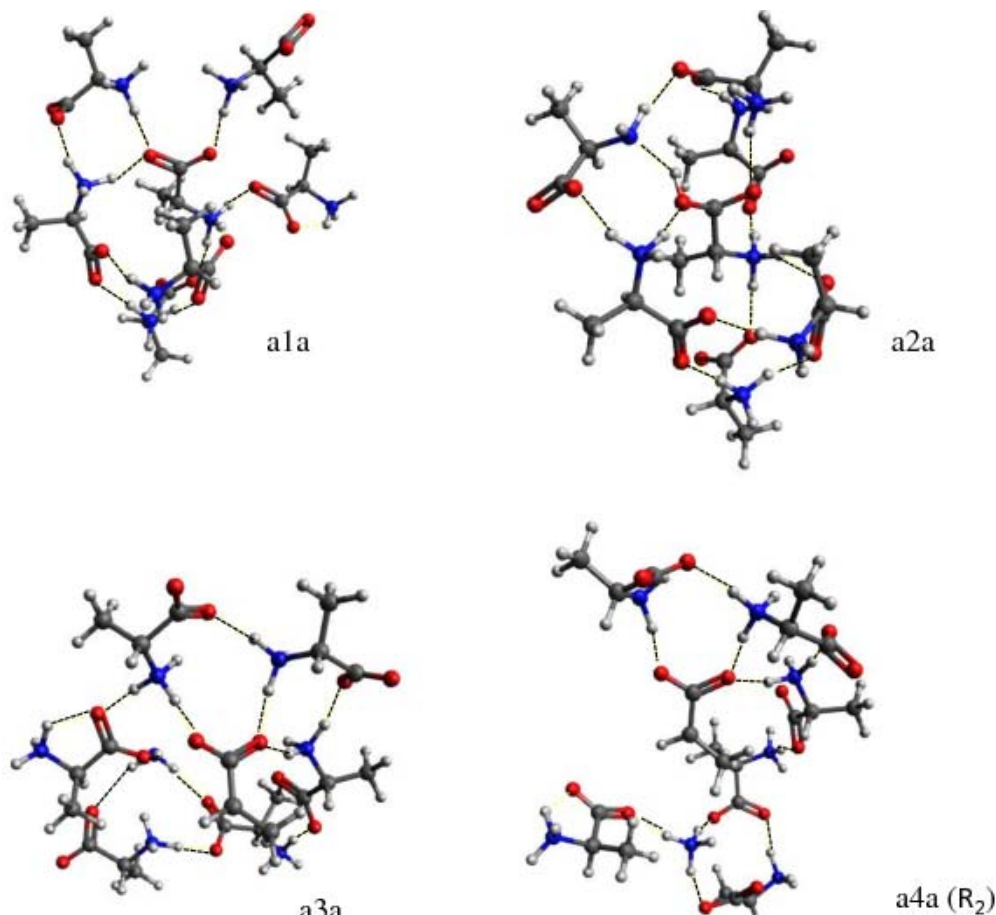


شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) رادیکال‌های آنیون در دماهای مختلف با چگالی اسپین محاسبه شده با استفاده از توابع پایه  $G(d, p) + 31 - 6$  و تابعی تبادل PBE0.

کلوین پایدار می‌باشد. زمانی که شبکه بلوری گرم می‌شود رادیکال a2a با از دست دادن گروه آمینه تبدیل به رادیکال a3a می‌شود. این رادیکال در بازه دمای ۲۰۰ تا ۲۲۰ کلوین پایدار بوده و بیشترین چگالی اسپین روی اتم C $\alpha$  متمرکز است.

رادیکال a3a در دمای ۲۷۳ کلوین تبدیل به رادیکال پایدار (SAR) R<sub>1</sub> می‌شود. ساختار این رادیکال تا سال ۲۰۱۰ معلوم نبوده و مطالعات پاولز و همکارانش در سال ۲۰۱۰ و [۱۳ و ۱۴] نشان داد که با تبدیل پروتون توسط مولکول آلانین در فاصله

در شکل ۲ مسیر واکنش برای شکل‌گیری رادیکال پایدار R<sub>1</sub> نشان داده شده است. با پرتو دهی شبکه بلور آلانین، الکترون توسط مولکول‌های آلانین گرفته شده و رادیکال بسیار ناپایدار آنیون a0a تولید می‌شود. این رادیکال سریعاً تبدیل به رادیکال a1a شده که در آن چگالی اسپین روی اتم نیتروژن متمرکز است. رادیکال a1a با پروتون‌دار شدن گروه کربوکسیل توسط مولکول آلانین همسایه رادیکال a2a را تشکیل می‌دهد که چگالی اسپین روی گروه کربوکسیل قرار می‌گیرد. این رادیکال تا دمای ۱۵۰



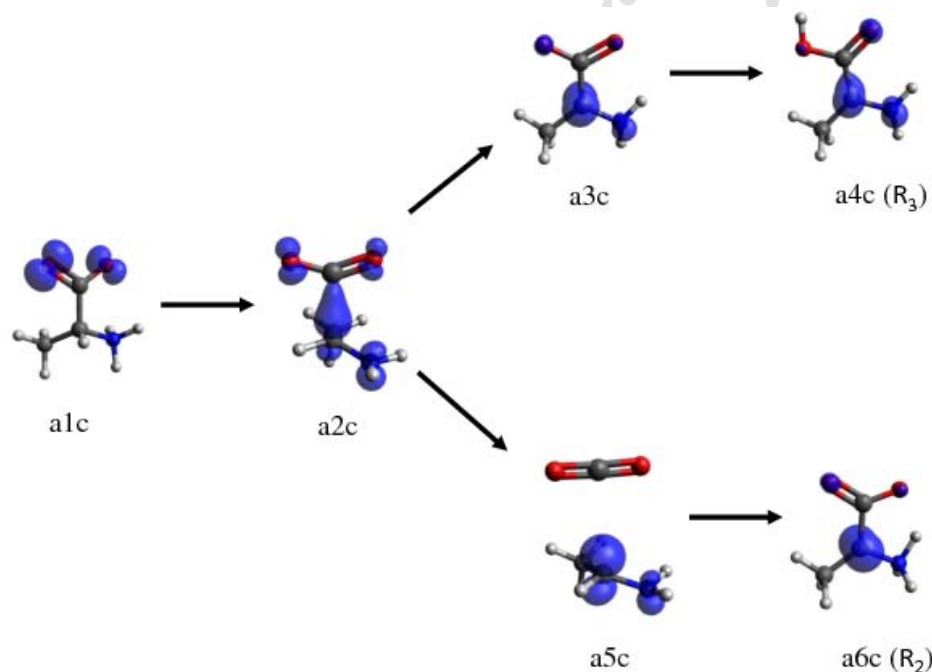
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) خوشه‌های شامل رادیکال‌های  $a1a$  تا  $a4a$  بهینه شده با استفاده از توابع پایه  $G(d, p) + 31 - 6$  و تابعی تبدلی PBE0.

موافقته بهتری با داده‌های تجربی دارند. از آنجا که تانسور  $g$  به جفت‌شدگی اسپین-اوربیتال مربوط می‌شود، اتم‌های اکسیژن با بیشترین جفت‌شدگی اسپین-اوربیتال بیشترین سهم را برای مؤلفه‌های تانسور  $g$  دارند. با توجه به شکل ۲ و جدول ۲، اتم‌های اکسیژن رادیکال‌های  $a4a$ ،  $a3a$  و  $a2a$  به ترتیب دارای بیشترین چگالی اسپین و جفت‌شدگی اسپین-اوربیتال بوده در نتیجه به ترتیب دارای بیشترین مؤلفه‌های تانسور  $g$  می‌باشند. در شکل ۴ مسیر واکنش برای شکل‌گیری رادیکال‌های  $R_2$  و  $R_3$  نشان داده شده است. در ابتدا از اکسیداسیون رادیکال  $a0a$  رادیکال  $a1c$  تولید شده که در آن چگالی اسپین روی اکسیژن‌های گروه کربوکسیل قرار می‌گیرد. این رادیکال با انتقال

دورتر به گروه آمینه رادیکال  $a3a$  رادیکال  $a4a$  ( $R_1$ ) به وجود آمده و چگالی اسپین آن روی اتم  $C_\alpha$  و اتم‌های اکسیژن گروه کربوکسیل متمرکز است. خوشه‌های شامل رادیکال‌های  $a1a$  تا  $a4a$  آلانین در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج مربوط به پارامترهای EPR برای رادیکال‌های  $a1a$  تا  $a4a$  در جدول ۲ ارائه و با نتایج تجربی [۲۴-۲۶] در دماهای مختلف و همچنین با محاسبات مدل تناوبی [۱۲ و ۱۳] مقایسه شده است. مقایسه نتایج ثابت جفت‌شدگی اتم‌ها و تانسور  $g$  رادیکال‌های با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که رادیکال‌ها در دماهای ۱۵۰ کلوین، ۲۰۰ کلوین و ۳۰۰ کلوین به ترتیب رادیکال‌های  $a2a$ ،  $a3a$  و  $a4a$  هستند. همچنین نتایج شبیه‌سازی مدل خوشه به دلیل استفاده از تابعی هیبریدی PBE0 نسبت به نتایج شبیه‌سازی مدل تناوبی [۱۲ و ۱۳]

جدول ۲. تانسور  $g$  (مؤلفه‌های  $\Delta g$  بر حسب ppm) و  $hcc$  (بر حسب گوس) برای خوشه‌های بهینه شده  $a1a$  تا  $a4a$  برای شکل ۳ و نتایج تجربی [۲۴-۲۶].

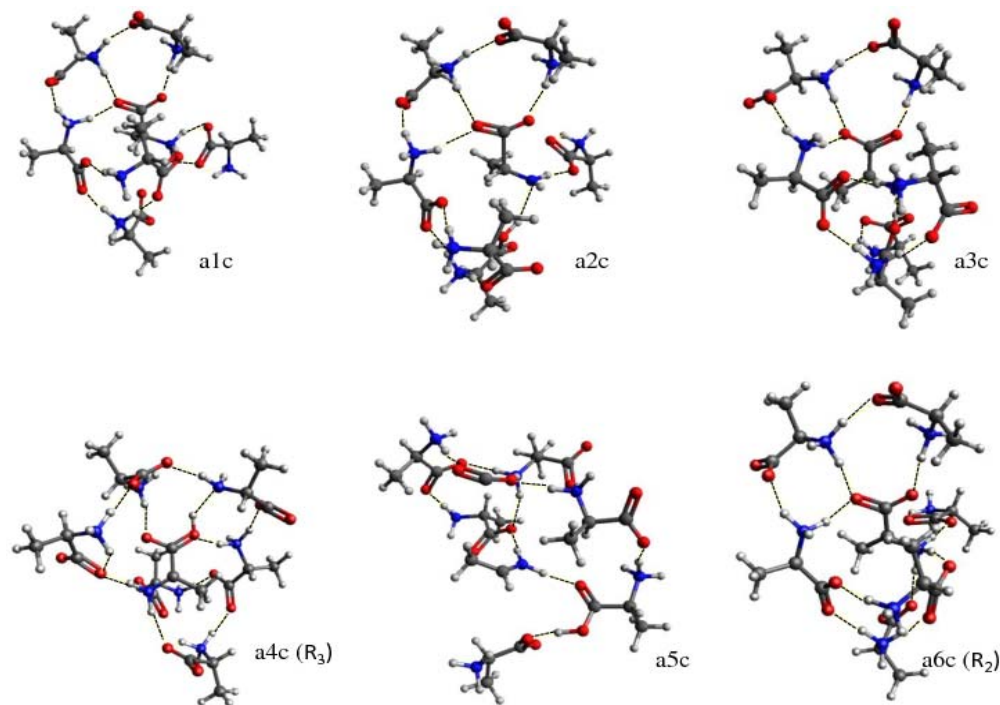
	$\Delta g_{xx}$	$\Delta g_{yy}$	$\Delta g_{zz}$	$g_{iso}$	$C_1$	$H_{avg(4,5,6)}$	$H_\alpha$
a1a	-۸۷٫۳	-۱۲۵٫۰	-۴۸۷٫۸	۲٫۰۰۲۱	-	-	-
a2a	۱۳۶۷٫۲	۹۵۴٫۶	-۳۰۸٫۳	۲٫۰۰۳۰	۹۷٫۹۴	-	۱۹٫۳۱
Ref[۱۳]	۲۲۸۱	۱۸۸۱	-۳۱۹	۲٫۰۰۳۶	۷۶٫۴۰	-	۱۷٫۸۷
Exp(۱۵۰ K) [۲۴]	۱۶۸۱	۲۸۱	-۲۱۹	۲٫۰۰۲۹	۸۹٫۶۷	-	۱۸٫۱۹
a3a	۱۹۳۴٫۴	۱۰۷۴٫۷	-۱۴۱٫۲	۲٫۰۰۳۲	-	۲۳٫۲۵	-۲۳٫۰۶
Ref [۱۳]	-	-	-	-	-	۲۳٫۵۵	-۱۵٫۳۷
Exp(۲۰۰ K) [۲۵]	-	-	-	-	-	۲۳٫۷۶	-۲۱٫۳۴
a4a	۱۹۴۱٫۲	۱۱۸۶٫۶	-۱۴۰٫۲	۲٫۰۰۳۳	-	۲۳٫۲۴	-۲۳٫۶۱
Ref [۱۳ و ۱۲]	۳۱۸۱	۲۱۸۱	-۱۹۹	۲٫۰۰۴۱	-	۲۵٫۵۸	-۱۵٫۰۹
Exp(۳۰۰ K) [۲۳]	۱۷۸۱	۱۰۸۱	۸۱	۲٫۰۰۳۳	-	۲۳٫۸۷	-۲۰٫۰۲



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) رادیکال‌های کاتیون در دماهای مختلف با چگالی اسپین محاسبه شده با استفاده از توابع پایه  $G(d, p) + 31 - 6$  و تابعی تبدیلی PBE0.

$a2c$  طی دو مرحله به رادیکال  $R_2$  و  $R_3$  در دمای اتاق تبدیل می‌شوند. در مرحله اول رادیکال  $a2c$  با از دست دادن پروتون به رادیکال  $a3c$  تبدیل می‌شود. سپس با پروتون دار شدن گروه کربوکسیل از گروه آمینه مولکول آلانین همسایه، رادیکال  $a3c$

پروتون گروه آمینه به گروه کربوکسیل مولکول همسایه رادیکال  $a2c$  را به وجود می‌آورد، به طوری که بیشترین چگالی اسپین در امتداد پیوند  $C_1-C_\alpha$  قرار می‌گیرد. این رادیکال در دمای  $80^\circ$  کلونین مشاهده می‌شود. زمانی که شبکه بلور گرم می‌شود رادیکال



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) خوشه‌های شامل رادیکال‌های a1c تا a6a بهینه شده با استفاده از توابع پایه  $G(d, p) + 31 - 6$  و تابعی تبادل PBE0.

نتایج جدول ۳، رادیکال a1c و a5c به ترتیب به دلیل داشتن بیشترین و کمترین چگالی اسپین روی اتم‌های اکسیژن دارای بیشترین و کمترین مؤلفه‌های تانسور g می‌باشند.

مهم‌تر این که ثابت جفت‌شدگی گروه آمینه رادیکال a6c (R<sub>2</sub>) با دقت نسبتاً مناسبی محاسبه شده است. برای رادیکال a6c (R<sub>2</sub>) گروه آمینه بر خلاف گروه متیل به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آلانین همسایه نمی‌تواند آزادانه بچرخد بنابراین سه جفت‌شدگی ساختار ریز متفاوت برای سه پرتون گروه آمینه وجود دارد. چنانچه تنها دکلرک و همکاران [۱۱] با استفاده از محیط بلوری، ثابت جفت‌شدگی پرتون‌های گروه آمینه را به دست آوردند و نظریه‌های دیگر تنها با چرخش گروه آمینه در زاویه مشخص توانسته بودند ثابت جفت‌شدگی این پرتون‌ها را به دست آورند. بنابراین پیوند هیدروژنی مولکول‌های آلانین در مدل خوشه می‌تواند تا حدود زیادی پیوند هیدروژنی در شبکه بلوری توسط مولکول‌های آلانین را جبران کند.

در محاسبات خوشه، پیوند هیدروژنی مولکول‌های آلانین با

تبدیل به رادیکال a4c (R<sub>3</sub>) می‌شود. در مرحله دوم با از دست دادن گروه کربوکسیل باعث تولید رادیکال ناپایدار a5c می‌شود. این رادیکال با تبدیل هیدروژنی بین مولکولی رادیکال a6c (R<sub>2</sub>) به وجود می‌آورد. برای رادیکال‌های a3c تا a6c بیشترین چگالی اسپین روی اتم C<sub>α</sub> متمرکز است.

خوشه شامل رادیکال‌های a1c تا a6c از ساختار خوشه آلانین ساخته و در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج پارامترهای EPR برای رادیکال‌های a1c تا a6c در جدول ۳ با نتایج تجربی [۲۴ و ۲۷] در دماهای مختلف و همچنین با محاسبات مدل تناوبی [۱۱] مقایسه شده است. مقایسه نتایج ثابت جفت‌شدگی اتم‌ها و تانسور g رادیکال‌های با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که رادیکال‌ها در دماهای ۸۰ کلوین و ۳۰۰ کلوین به ترتیب رادیکال‌های a2c، a4c (R<sub>3</sub>) و a6a (R<sub>2</sub>) هستند. همچنین نتایج شبیه‌سازی مدل خوشه به دلیل استفاده از تابعی هیبریدی PBE0 نسبت به نتایج شبیه‌سازی مدل تناوبی [۱۱] موافقت بهتری با داده‌های تجربی دارند. با توجه به شکل ۴ و

جدول ۳. تانسور  $g$  (مؤلفه‌های  $\Delta g$  بر حسب ppm) و  $hcc$  (بر حسب گوس) برای خوشه‌های بهینه شده a1c تا a6c برای شکل ۵ و نتایج تجربی [۲۴ و ۲۷].

	$\Delta g_{xx}$	$\Delta g_{yy}$	$\Delta g_{zz}$	$g_{iso}$	$H_{avg(1,2,3)}$	$H_{avg(4,5,6)}$	N
a1c	۱۹۸۱۱	۵۰۹۷	۱۶۴	۲,۰۱۱	-	-	-
a2c	۳۴۴۰	-۲۲۵	-۱۳۷۹	۲,۰۰۲۹	-	۶,۵۵	۳,۹۲
Exp(۸۰ K) [۲۶]	-	-	-	۲,۰۰۲۴	-	۸,۰۱	۱,۴۲
a3c	۱۹۰۳	۱۲۸۶	-۱۲۴	۲,۰۰۳۳	۷,۶۲	۱۹,۹۲	۳,۵۵
a4c(R <sub>3</sub> )	۲۲۸۴	۱۱۶۲	-۱۶۴	۲,۰۰۳۴	۴,۷۷	۱۴,۲۳	-
Exp(۲۹۸ K) [۲۳]	۱۷۰۰	۶۸۱	-۳۱۹	۲,۰۰۳۰	۴,۹۹	۱۴,۰۹	-
a5c	۸۱۰	-۷۱۶	-۴۹۵۴	۲,۰۰۰۷	-	-	-
					۱۳,۱۱		
a6c(R <sub>2</sub> )	۱۷۸۳	۱۱۰۱	-۱۵۱	۲,۰۰۳۲	۲,۸۲	۲۳,۱۵	-۱,۹۲
					۲۸,۴۰		
					۸,۵۳		
Ref [۱۱]	-	-	-	-	۳,۷۵	۲۳,۲۲	-
					۲۹,۱۹		
					۱۰,۷۷		
Exp(۳۰۰ K) [۲۶]	۱۵۰۰	۸۸۱	-۱۱۹	۲,۰۰۳۱	۲,۶۰	۲۵,۲۶	-۲,۶۰
					۳۰,۷۹		

پیوند هیدروژنی مولکول‌های آلانین در مدل خوشه توانسته است تا حدود زیادی پیوند هیدروژنی در شبکه بلوری توسط مولکول‌های آلانین را جبران کند. با مقایسه پارامترهای EPR به دست آمده از مدل خوشه با نتایج تجربی در دماهای مختلف، ساختار رادیکال‌های موجود در دماهای مختلف شناسایی شد. به طور خلاصه در این مطالعه نشان داده شد که جهت محاسبه دقیق پارامترهای EPR، در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی مولکول‌های آلانین برای ساختار هندسی مناسب آلانین و رادیکال‌های آن ضروری می‌باشد. همچنین محاسبات شیمی کوانتومی به دلیل استفاده از تابعی‌های هیبریدی، ابزار محاسباتی قدرتمندی برای تعیین پارامترهای EPR می‌باشد.

از آنجا که در محاسبه پارامترهای EPR با استفاده از مدل خوشه تأثیر دما در نظر گرفته نشده است بنابراین تفاوت کوچکی با داده‌های تجربی دارند. جهت تولید داده‌های تجربی باید ترکیبی

تغییر ساختار هندسی و تغییر چگالی اسپین اتم‌ها به ترتیب باعث تغییر مستقیم و غیرمستقیم در پارامترهای EPR می‌شود. چنانچه خوشه‌های نامناسب مانند ۸ و ۹ خوشه می‌توانند سبب تغییر نامناسب در چگالی اسپین روی اتم‌ها و ساختار هندسی رادیکال‌ها شوند و موافقت خوبی با نتایج تجربی نخواهد داشت.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، ساختار مربوط به تمام رادیکال‌های آنیونی و کاتیونی موجود در بلور آلانین با استفاده از مدل خوشه شبیه‌سازی شد. بررسی‌ها نشان داد که انتخاب اندازه خوشه مهم‌ترین عامل برای محاسبه ساختار بهینه و پارامترهای EPR می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، موافقت خوبی بین داده‌های تجربی با نتایج شبیه‌سازی شامل ۶ مولکول آلانین که با مولکول آلانین مرکزی یا رادیکال تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهند حاصل می‌شود. بنابراین



نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی موافقت بهتری نسبت به شبیه‌سازی مدل‌های خوشه و تناوبی داشته باشد.

از نظریه تابعی چگالی DFT و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شود. این شبیه‌سازی در گروه ما با استفاده از دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن در حال انجام می‌باشد که انتظار می‌رود

## مراجع

- Journal of Physics Research* **18** 1 (2018) 139.
۱۴. م. جانبازی، ی. تقی پور آذر، ف. ضیائی، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۸** (۱۳۹۷) ۱۳۹.
15. M Witwicki, J Jezierska, and A Ozarowski, *Chemical Physics Letters* **473** (2009) 160.
  16. M E Ali, P M Oppeneer, and S N Datta, *The Journal of Physical Chemistry B* **113** (2009) 5545.
  17. M Witwicki and J Jezierska, *Chemical Physics Letters* **493** (2010) 364.
  18. M Witwicki and J Jezierska, *The Journal of Physical Chemistry B* **115** (2011) 3172.
  19. L Zhu, W Yang, Y Y Meng, X Xiao, Y Guo, X Pu, and M Li, *The Journal of Physical Chemistry B* **116** (2012) 3292.
  20. V Barone and M Causa, *Chem. Phys. Lett.* **452** (2008) 89.
  21. E Pauwels, V Van Speybroeck, M Waroquier, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 6504.
  22. E Pauwels, J Asher, M Kaupp, and M Waroquier, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** 41 (2011) 18638.
  23. E Sagstuen, E O Hole, S R Haugedal, and W H Nelson, *The Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997) 9763.
  24. J W Sinclair and M W Hanna, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2125.
  25. K Matsuki and I Miyagawa, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 3945.
  26. E A Friday and I Miyagawa, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 3589.
  27. M S Lehmann, T F Koetzle, and W C Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2657.
  1. D Regulla and U Deffner, *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* **33** (1982) 1101.
  2. W McLaughlin and D Taylor, in *Proceedings of the 4th International Symposium. Appl. Radiat. Isotopes* **47** (1996).
  3. N Maltar-Strmecki and B Rakvin, *Applied radiation and isotopes* **63** (2005) 375.
  4. V Nagy, J M Puhl, and M F Desrosiers, *Radiation Physics and Chemistry* **57** (2000) 1.
  5. E Sagstuen and E O Hole, *Electron paramagnetic resonance: A practitioner's toolkit pp.325* (2009) 382.
  6. O F Sleptchonok, V Nagy, and M F Desrosiers, *Radiation Physics and Chemistry* **57** (2000) 115.
  7. E Sagstuen, E O Hole, S R Haugedal, and W H Nelson, *The Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997) 9763.
  8. E Sagstuen, A Sanderud, and E O Hole, *Radiation research* **162** (2004) 112.
  9. P Lahorte, F De Proft, G Vanhaelewyn, B Masschaele, P Cauwels, F Callens, P Geerlings, and W Mondelaers, *The Journal of Physical Chemistry A* **103** (1999) 6650.
  10. F Ban, S D Wetmore, and R J Boyd, *The Journal of Physical Chemistry A* **103** (1999) 4303.
  11. R Declerck, E Pauwels, V Van Speybroeck, and M Waroquier, *Physical Review B* **74** (2006) 245103.
  12. E Pauwels, H De Cooman, M Waroquier, E O Hole, and E Sagstuen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 8733.
  13. E Pauwels, H De Cooman, M Waroquier, E O Hole, and E Sagstuen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 2475.
  14. M Janbazi, Y Taghipour Azar, and F Ziaie, *Iranian*